

Al₂TiO₅ 열분해에 미치는 2종 첨가제의 효과

김성욱 · 이형직* · 이홍림

연세대학교 세라믹공학과

*강릉대학교 세라믹공학과

(1999년 3월 5일 접수)

Effects of Bicomponent Additives on Thermal Decomposition of Al₂TiO₅

Sung Wook Kim, Hyung Jik Lee* and Hong Lim Lee

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Kangnung University, Kangnung 210-701, Korea

(Received March 5, 1999)

초 록

열적으로 안정한 Al₂TiO₅ 소결체를 제조하기 위하여 등몰비의 α-Al₂O₃와 TiO₂에 MgO/ZrO₂, SiO₂/ZrO₂, MgO/SiO₂의 2종 첨가제를 총량에 대하여 각각 2, 5, 10 mol%가 되도록 등몰비로 첨가하고 혼합하여 성형한 후 1500°C에서 2시간 소결하였다. 제조한 시편을 1150°C에서 24시간 열처리하여 열분해 거동을 확인하였으며, X선 회절분석기를 이용하여 상분석과 격자상수를 측정하였다. MgO/SiO₂계 첨가제가 Al₂TiO₅의 열분해 억제에 가장 효과적이며, 이는 Mg²⁺가 Al³⁺를 치환하고 석출된 Al₂O₃와 SiO₂가 반응함으로써 고용과 복합체에 의한 분해 억제 효과가 복합적으로 작용한 것으로 생각된다.

ABSTRACT

In order to fabricate thermally stabilized Al₂TiO₅ ceramics, equimolar α-Al₂O₃ and TiO₂ were mixed with bicomponent additives of 2, 5 and 10 mol% of equimolar MgO/ZrO₂, SiO₂/ZrO₂ and MgO/SiO₂ mixture and pressed before sintering at 1500°C for 2h. Sintered bodies were heat-treated at 1150°C for 24h. X-ray diffractometer was used for the phase analysis and measurement of lattice parameters. MgO/SiO₂ doped Al₂TiO₅ ceramics was the most effective in suppression of thermal decomposition, which seemed to be a combined effect of moderating of structural distortion due to substitution of Al³⁺ by Mg²⁺ and the reaction products of its precipitated oxide, Al₂O₃, and SiO₂.

Key words : Al₂TiO₅, Bicomponent Additive, Solid Solution, Thermal Decomposition

1. 서 론

고온구조재료로서의 사용이 유망한 Al₂TiO₅는 열팽창 이방성에 기인한 낮은 열팽창계수를 보이며 융점과 열충격저항성이 높다는 좋은 특성을 가지고 있다.^{1,3)} 그러나, 이와 같은 장점에도 불구하고 평균강도가 10 MPa 이하로 낮고, 800~1280°C에서 출발물질인 Al₂O₃와 TiO₂로 분해되기 때문에 상업적인 응용이 제한적이다.^{4,5)}

Fig. 1에 Al₂TiO₅의 결정구조와 결정축에 따른 열팽창 계수를 나타내었는데⁶⁾ Al₂TiO₅는 end-centered orthorhombic (Cmcm)의 pseudobrookite 결정구조^{4,9)}를 가지고 있다. AlO₆ 및 TiO₆ 8면체가 결정구조 내에 불규칙적으로 배열하고 있으며 각각의 산소 8면체는 모서리 공유(Fig. 1에서 2중 점선으로 표시)를 하고, 특히, c축 방향으로 이

중 사슬 구조를 하기 때문에 c축 방향의 격자상수가 가장 크고, 이 방향으로의 열팽창계수가 가장 크게 나타난다(α_c=1.4×10⁻⁶K⁻¹, α_b=9.8×10⁻⁶K⁻¹, α_a=20.6×10⁻⁶K⁻¹).^{4,6)} 한편, Al₂TiO₅의 열분해를 야기하는 원인은 아직 명확하지 않지만, 불규칙하게 분포되어 있는 AlO₆ 및 TiO₆ 8면체의 Al³⁺(0.535Å)⁷⁾이온과 Ti⁴⁺(0.605Å)⁷⁾이온의 크기 차이(약 13%) 때문에 결정구조가 왜곡·변형되어 열적으로 불안정하기 때문이라는 주장이 가장 지배적이다.^{4,8)} 이와 같은 구조적 변형에 기인한 열분해를 억제하기 위하여 이온반경이 Al³⁺보다 크거나, Ti⁴⁺보다 작은 금속 양이온의 산화물을 Al 또는 Ti 자리에 치환시켜 고용체를 형성하는 방법으로 구조적 왜곡 현상을 완화시키는 연구가 많이 시도되고 있다. 고용체 형성을 위한 첨가제로서 MgO, Fe₂O₃, ZrO₂, SiO₂ 등이 대표적이며 분해억제

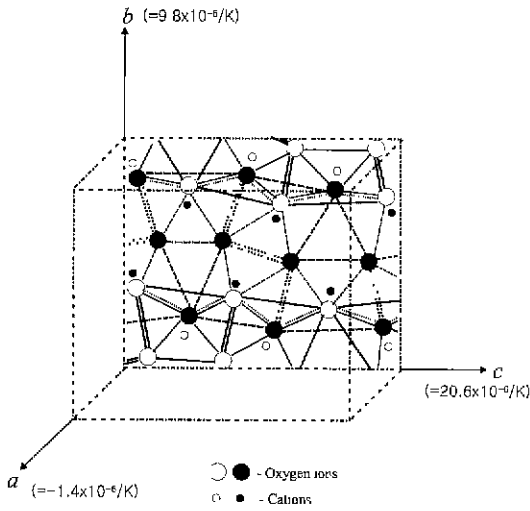


Fig. 1. Crystal structure and thermal expansion coefficients of aluminum titanate⁴⁾ (solid circle : z=0, open circle : z=1/2).

효과도 일부 확인되었다.^{8,10-12)} Ishituka 등¹⁰⁾은 MgO는 $2Al^{3+} \leftarrow Mg^{2+} + Ti^{4+}$ (즉, $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{1+x}O_5$)의 형태로 치환하여 고용체를 형성하며 $MgTi_2O_5$ 의 화학물로 Al_2TiO_5 와 전 범위에서 고용되고, SiO_2 는 $4Al^{3+} \leftarrow 3Si^{4+}$ (즉, $Al_{2(1-2x)}Si_{3x}Ti_{1+x}O_5$)의 형태로 $0 \leq x \leq 0.1$ 의 고용범위를 가지며 ZrO_2 는 $Ti^{4+} \leftarrow Zr^{4+}$ (즉, $Al_2Zr_xTi_{1-x}O_5$, $0 \leq x \leq 0.05$)의 형태로 치환 고용된다고 보고하였다. 그러나, SiO_2 의 경우는 원자가가 +4가이므로 Al^{3+} 와 치환하면 양이온 공공을 생성하므로 치환 고용체를 생성하기가 어려워 보이며, Liu 등¹³⁾이 보고한 바와 같이 Si^{4+} 가 Al^{3+} 이온이 아닌 Ti^{4+} 이온과 치환하여 고용체를 이루는 경우는

Si^{4+} 의 이온반경(0.40Å)⁷⁾이 Ti^{4+} (0.605Å)⁷⁾에 비해 너무 작으므로 (약 39%) 치환에 의한 고용체의 생성을 기대하기 어렵다. 원자가와 이온반경을 고려하면 Si^{4+} 이온이 Al_2TiO_5 의 격자내의 침입 자리에 고용되어 침입형 고용체를 생성하는 형태도 고려할 수 있으며 이에 관해서 보고한 바 있다.¹⁴⁾ SiO_2 의 고용형태가 논란이 되는 것은 고용체를 생성할 때 나타나는 격자상수의 변화가 MgO나 ZrO_2 만큼 크지 않으므로 격자상수의 변화만으로 치환 여부를 판별하기 어렵기 때문이라고 생각된다.

한편, 단일 첨가제의 열분해 억제 효과를 더욱 강화시키기 위하여 2가지 종류 이상의 첨가제를 동시에 혼합하여 열적 안정성을 높이기 위한 보고도 있었다. Wohlfromm 등¹⁵⁾은 $ZrSiO_4$ 가 고온에서 분해되는 특성을 이용하여 Al_2TiO_5 에 $ZrSiO_4$ 를 혼합하여 열분해 억제를 시도하고자 하였으나 억제 효과가 뚜렷하지 않았다.

좀 더 효과적인 열분해 억제를 위하여 이온크기 및 원자를 고려하여 MgO/ZrO_2 , MgO/SiO_2 , ZrO_2/SiO_2 의 2종 첨가제를 선정하였다. 2종 첨가제의 고용체 생성기구를 단일 첨가제와 비교하여 Table 1에 정리하였고, 화학양론조성의 Al_2TiO_5 에 2종 첨가제를 혼합하였을 때 석출될 수 있는 예상 산화물도 함께 나타내었다. 각각의 조성을 소결한 후 X선 회절분석기를 이용하여 회절패턴을 분석하면 치환 고용에 의해 방출되는 이온의 종류를 석출 산화물에 의해 판단할 수 있고, 화학양론조성의 Al_2TiO_5 를 기준으로 하여 2종 첨가제에 의한 고용체 생성 후의 화학식을 비교하면 과잉의 이온 종을 판단할 수 있으므로, 2종 첨가제의 고용방법과 이 때 석출되는 산화물을 예상할 수 있다.

본 연구에서는 전보¹⁴⁾에 보고한 것과 동일한 방법으로 2종 첨가제의 고용체 생성여부 및 고용방법에 대하여 분

Table 1. Summary of Solid Solution Mechanisms of Mono- and Bicomponent Additives and Its Expected Oxides after Solid Solution Formation

Additives	Monocomponent additive			Solid solution formula of bicomponent additive	Expected oxide		
	Additive	Mechanism	Ref.				
MgO/ZrO ₂	MgO	$2Al^{3+} \leftarrow Mg^{2+} + Ti^{4+}$	10,13	$Al_{2(1-x)}Mg_xZr_xTiO_5$	Al ₂ O ₃		
	ZrO ₂	$Ti^{4+} \leftarrow Zr^{4+}$	10				
SiO ₂ /ZrO ₂	SiO ₂	i) $4Al^{3+} \leftarrow 3Si^{4+}$	10	i) $Al_{2(1-2x)/3}Si_xZr_xTi_{1-x}O_5$	Al ₂ O ₃		
		ii) $Ti^{4+} \leftarrow Si^{4+}$	19			ii) $Al_2Si_xZr_xTi_{1-2x}O_5$	TiO ₂
	ZrO ₂	iii) interstitial	14	iii) $Al_2Zr_xSi_xTi_{1-2x}O_{5+2x}$	TiO ₂		
MgO/SiO ₂	MgO	$2Al^{3+} \leftarrow Mg^{2+} + Ti^{4+}$	10,13	i) $Al_{2(1-3x)}Mg_xSi_{3x}Ti_{1+x}O_5$	Al ₂ O ₃		
	SiO ₂	i) $4Al^{3+} \leftarrow 3Si^{4+}$	10			ii) $Al_{2(1-x)}Mg_xSi_xTiO_5$	Al ₂ O ₃
		ii) $Ti^{4+} \leftarrow Si^{4+}$	19			iii) $Al_{2(1-x)}Mg_xSi_xTi_{1-x}O_{5+2x}$	Al ₂ O ₃
		iii) interstitial	14				

석하고, Al_2TiO_5 의 열적 안정성에 미치는 영향을 비교하고자 하였다.

2. 실험방법

상용의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 TiO_2 를 1:1의 몰비로 고정하여 칭량하고 MgO/ZrO_2 , MgO/SiO_2 , $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 의 첨가량이 총량의 2, 5, 10 mol%가 되도록 혼합하였다. 단, 각각의 첨가제는 등몰비로 고정하였다. 사용한 분말은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AKP30, Sumitomo Chemical Co., Japan), TiO_2 (Hayash Pure Chem., Japan), MgO (High Purity Chem., Japan), SiO_2 (Sigma Chem., USA), 및 ZrO_2 (99.9% monoclinic phase, Tosoh, Japan) 이었으며 MgO 는 수산화물의 제거를 위하여 1000°C 에서 1시간 유지한 후 사용하였다. 칭량한 분말은 유발과 유봉을 이용하여, 전식법과 에탄올을 용매로 한 습식법을 교대로 실시하여 혼합하였다. 혼합한 분말을 $\phi 12$ mm의 디스크 형태로 일축기압 성형하고 다시 138 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형하였다. 성형체는 1500°C , 2시간 동안 공기 중에서 소결한 후 노냉하였고, 열분해 거동을 확인하기 위하여 Al_2TiO_5 의 열분해 반응이 가장 활발한 $1150^\circ\text{C}^{16)}$ 에서 24시간 동안 공기 분위기로 열처리하였다. 시편 조성과 표기에 대해서는 Table 2에 정리하여 나타내었다.

소결체와 열처리 시편은 X선 회절분석기를 이용하여 상분석 및 분해 여부를 판별하였다. 시편의 상분석은 X선 회절분석(XRD, Rigaku Rint 2700)을 이용하였고 $\text{CuK}\alpha$, monochromator, scan speed $3^\circ/\text{min}$, 30 kV-16 mA의 조건으로 측정하였다. 또한, 격자상수는 X선 회절분석(XRD, Seifert XDAL 3000)을 이용하여, $\text{CuK}\alpha$, Ni filter, scan speed $0.3^\circ/\text{min}$, 40 kV-30 mA의 조건으로 측정하였으며 측정용 분말은 표준물질로 Si를 20 wt% 혼합한 후 120 mesh 체로 체가름하여 사용하였다. 격자상수 측정을 위해 이용한 회절피크는 Al_2TiO_5 의 면지수 (200), (025), (134), (006), (152), (223), (153)에 대한

것이었으며, Cohen의 최소자승법을 이용한 XLAT 프로그램을 이용하여 구하였다 또한, Al_2TiO_5 에 20, 40, 60, 80 wt%의 TiO_2 를 각각 혼합한 후 Al_2TiO_5 의 (023) 피크와 TiO_2 의 (101) 피크의 적분강도를 이용하여 검량선을 제작하고 측정하고자 하는 시편을 열처리한 후 미리 제작한 검량선과 비교하여 분해율을 구하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. MgO/ZrO_2 첨가 효과

Fig. 2는 Al_2TiO_5 에 MgO/ZrO_2 (이하 MZ)의 2중 첨가제를 동일몰비로 2, 5, 10 mol% 혼합하여 1500°C , 2시간 소결한 소결체 분말의 XRD 결과이다. MZ 첨가제를 5 mol% 이하로 혼합하였을 때는 제2상이 나타나지 않았지만 10 mol%에서는 Al_2O_3 와 ZrO_2 가 생성되었다.

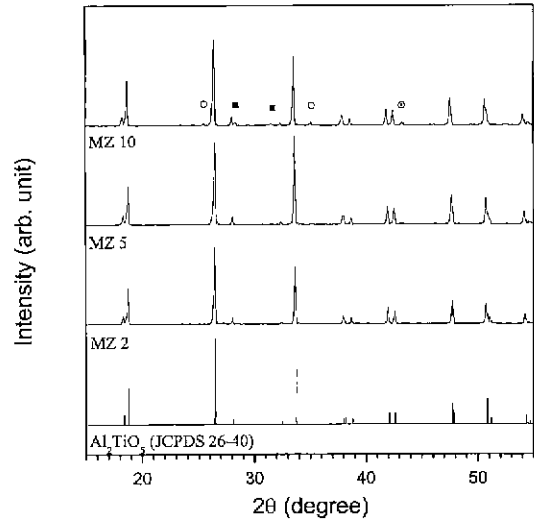


Fig. 2. XRD patterns of Al_2TiO_5 and MgO/ZrO_2 doped Al_2TiO_5 sintered at 1500°C for 2h; (●) Al_2O_3 , (■) ZrO_2 .

Table 2. Composition and Sample Notation of Bicomponent Additive Doped Al_2TiO_5

Sample notation		Composition(mol%)				Sample notation		Composition(mol%)			
MgO/ZrO_2		Al_2O_3	TiO_2	MgO	ZrO_2	MgO/SiO_2		Al_2O_3	TiO_2	MgO	SiO_2
MZ series	MZ 2	98	98	1	1	MS series	MS 2	98	98	1	1
	MZ 5	95	95	2.5	2.5		MS 5	95	95	2.5	2.5
	MZ 10	90	90	5	5		MS 2.5	90	90	7.5	2.5
$\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$		Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	ZrO_2		MS 10	90	90	5	5
SZ series	SZ 2	98	98	1	1		MS 7.5	90	90	2.5	7.5
	SZ 5	95	95	2.5	2.5		MS 15	85	85	7.5	7.5
	SZ 10	90	90	5	5		MS 20	80	80	10	10

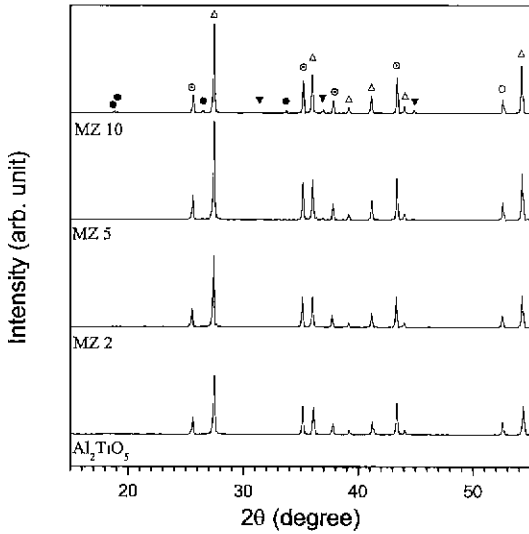


Fig. 3. XRD patterns of Al₂TiO₅ and MgO/ZrO₂ doped Al₂TiO₅ sintered at 1500°C for 2h and heat-treated at 1150°C for 24h ; (●) Al₂TiO₅, (○) Al₂O₃, (△) TiO₂, (▼) MgAl₂O₄.

Table 1에서 살펴본 바와 같이 α-Al₂O₃ 상은 Mg²⁺에 의해 치환된 Al³⁺의 산화물이며, ZrO₂ 상은 고용범위 이상의 ZrO₂가 첨가되어 나타난 것으로 생각된다. 본 실험에서는 Al₂O₃, TiO₂, MgO 및 ZrO₂를 혼합, 성형한 후 반응 소결하였지만 Al₂TiO₅를 미리 합성한 후 MgO와 ZrO₂를 첨가하여 소결해도 생성되는 상은 동일하였다. 일반적으로, ZrO₂를 Al₂TiO₅에 단독으로 첨가할 경우 약 5 mol%까지 고용되는 것으로 알려져 있으므로 MZ 10 조성에서 첨가한 ZrO₂의 양은 5 mol%로서 고용범위의 경계에 있게 된다.

MZ series 소결체를 1150°C, 공기 중에서 24시간 열처리한 후의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었는데 모든 조성에서 열적으로 불안정하여 완전히 분해된 상태를 보이고 있다. 비록 MgO가 단일 첨가제로서 작용할 때에는 Mg²⁺이온이 Al³⁺이온을 치환함으로써 결정구조의 변형 현상이 완화되어 Al₂TiO₅를 안정화시키는 효과를 보이나^{8,10)} ZrO₂와 동시에 첨가될 경우에는 Ti⁴⁺이온(0.605Å)이 더 큰 Zr⁴⁺이온(0.72Å)⁷⁾으로 치환되므로 Mg²⁺이온의 치환에 의한 구조 변형 완화 효과를 상쇄하였기 때문에 열적으로 불안정한 상태가 된 것으로 판단된다. 또한, ZrO₂는 Al₂TiO₅의 Al이나 Ti가 산소 6배위를 하려는 성향과는 달리 산소 7배위로 안정되는 특성이 있다⁷⁾는 것도 결정구조의 왜곡(distortion) 현상을 완화시키지 못한 이유로 생각할 수 있다.

3.2. SiO₂/ZrO₂ 첨가 효과

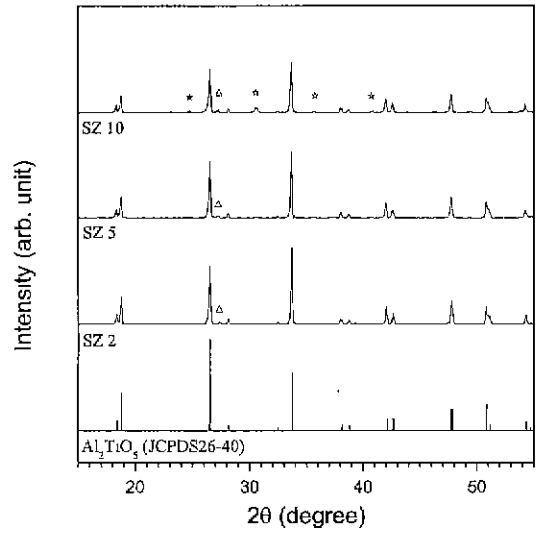


Fig. 4. XRD patterns of SiO₂/ZrO₂ and doped Al₂TiO₅ sintered at 1500°C for 2h, (△) TiO₂, (☆) ZrTiO₄.

Al₂TiO₅에 SiO₂/ZrO₂의 2중 첨가제를 동일몰비로 2, 5, 10 mol%씩 혼합하여 1500°C, 2시간 소결한 소결체 분말의 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. SZ series 소결체의 경우 MZ series 소결체와 달리 모든 조성에서 TiO₂ 상을 볼 수 있으며 SZ10에서는 TiO₂ 외에 ZrTiO₄ 상이 생성되었음을 알 수 있다. Si⁴⁺이온이 Al³⁺이온을 치환하는 경우에만 Al₂O₃가 석출 산화물로 나타나고 그 외의 경우에는 TiO₂가 석출 산화물로 나타날 것으로 Table 1에서 예상하였는데 XRD 결과에서 보듯이 TiO₂가 생성되었으므로 Si는 Ti와 치환하거나 interstitial site로 들어가 고용된다고 볼 수 있다.

Fig. 5에 SZ series 소결체를 1150°C, 공기 중에서 24시간 열처리한 후의 XRD 결과를 나타내었다. ZrO₂를 MgO와 함께 첨가할 때에는 열분해 억제 효과가 없지만 SiO₂와 동시에 첨가되면 분해 억제 효과를 나타내며 특히 SiO₂와 ZrO₂가 각각 2.5 mol%씩 첨가될 때 즉, SZ5에서 가장 우수한 분해 억제 효과를 나타내었다. 이 결과는 고온에서 분해 반응이 일어나는 ZrSiO₄를 혼합하여 열적 안정화를 꾀했으나 Al₂TiO₅의 열분해 억제 효과가 나타나지 않았다는 Wohlfromm 등의 보고¹⁵⁾와 상충된다. ZrSiO₄를 첨가한 경우 ZrSiO₄의 분해 → ZrO₂와 SiO₂의 생성 → Al₂TiO₅에 ZrO₂와 SiO₂의 고용이라는 여러 단계를 거쳐야 하므로 본 연구와는 다소 다른 결과가 나타난 것으로 생각된다. 전보에서 보고한 것과 같이 SiO₂는 단독 첨가의 경우에도 매우 좋은 열분해 억제 특성을 가지고 있으므로¹⁴⁾ MZ series의 경우에는 달리 SZ series에서는 Ti⁴⁺ 이온과 치환되면서 격자 변형을 심화시

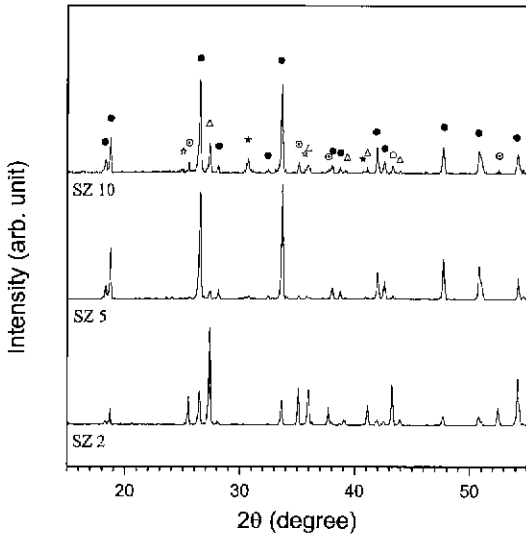


Fig. 5. XRD patterns of and $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ doped Al_2TiO_5 sintered at 1500°C for 2h and heat-treated at 1150°C for 24h; (●) Al_2TiO_5 , (⊙) Al_2O_3 , (△) TiO_2 , (☆) ZrTiO_4 .

키는 ZrO_2 의 단점을 SiO_2 가 보완하여 MZ series에서의 MgO 와는 다른 방법으로 Al_2TiO_5 를 안정화시키는 것으로 생각되지만 여기에 대해서는 좀 더 자세하게 조사할 필요가 있다. 그러나, SZ10에서는 이러한 효과가 다시 감소한 결과를 나타내고 있는데 MZ의 경우와 마찬가지로 ZrO_2 가 고용범위를 벗어나며 TiO_2 와의 화합물인 ZrTiO_4 상을 생성했기 때문으로 판단된다.

3.3. MgO/SiO_2 첨가 효과

MgO/SiO_2 를 첨가하여 소결한 Al_2TiO_5 의 분말 XRD 결과를 Fig. 6에 나타내었다. MS를 5 mol%까지 첨가하였을 때는 Al_2TiO_5 상만 나타난 것으로 미루어 첨가제가 완전히 고용되었다고 볼 수 있다. 그러나, MS10부터 제 2상인 mullite가 생성되었으므로, MgO 와 동시에 첨가할 경우 SiO_2 는 침입형 고용으로 Al_2TiO_5 와 고용체를 형성하거나 Ti^{4+} 이온과 치환되어 고용체를 생성하는 것보다, Mg 에 의해 치환되어 과잉으로 존재하는 Al_2O_3 와 반응하여 제 2상인 mullite를 생성하는 것이 더욱 안정하기 때문이라고 생각된다 이것은 SiO_3 를 단독으로 첨가할 경우 15 mol%까지도 mullite가 생성되지 않는다는 전보¹⁴⁾의 연구 결과로부터 확인할 수 있다.

Al_2TiO_5 -mullite 복합체를 제조할 경우, 제 2상인 mullite가 일반 산화물에 비해 비교적 낮은 열팽창 계수 ($\sim 5 \times 10^{-6}/\text{K}$)를 가지고 있으며 입계에 분산되어 분해핵을 발생할 수 있는 자리를 감소시킴으로써 우수한 열분해

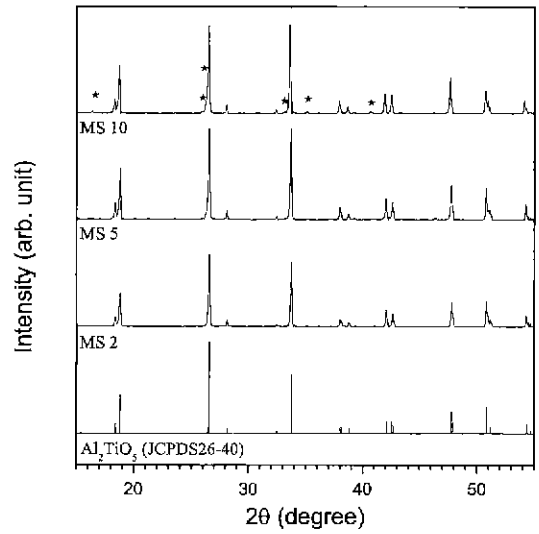


Fig. 6. XRD patterns of MgO/SiO_2 doped Al_2TiO_5 sintered at 1500°C for 2h; (☆) mullite.

억제 효과를 나타낸다고 알려져 있다.¹⁸⁻²⁰⁾ 그러므로, mullite가 생성된 MS10의 경우도 이러한 제 2상 분산에 의한 복합 효과와 함께 MgO 의 고용에 의한 결정 구조 변형의 완화 효과가 상승작용을 일으켜 분해 억제 효과가 나타날 것으로 예상되었다.

Fig. 7에는 MgO/SiO_2 소결체를 1150°C , 공기 중에서 24시간 열처리한 후의 XRD 결과를 나타내었다. MS2와

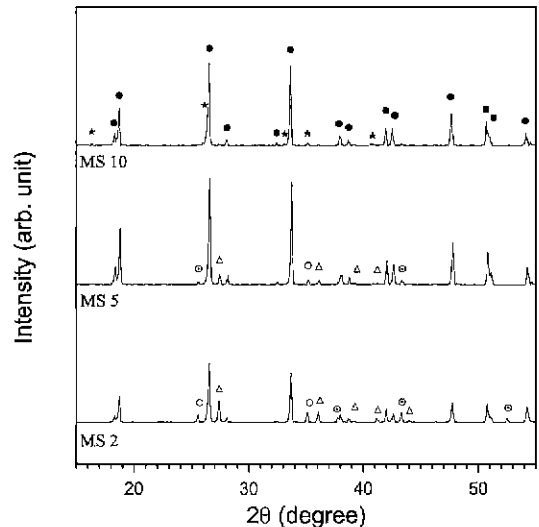


Fig. 7. XRD patterns of and MgO/SiO_2 doped Al_2TiO_5 sintered at 1500°C for 2h and heat-treated at 1150°C for 24h; (●) Al_2TiO_5 , (⊙) Al_2O_3 , (△) TiO_2 , (☆) mullite.

Table 3. Actual Oxide Resulted from Bicomponent Additives

Amount Additives	2 mol%	5 mol%	10 mol%	Expected
MgO/ZrO ₂	×	×	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	Al ₂ O ₃
SiO ₂ /ZrO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂ ZrTiO ₄	Al ₂ O ₃ or TiO ₂
MgO/SiO ₂	×	×	mullite (3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂)	Al ₂ O ₃

MS5에서는 Al₂TiO₅가 다소 분해되는 경향을 보이지만 mullite가 생성된 MS10 조성에서는 분해 현상이 나타나지 않았다. 이는 앞에서 예상한 바와 같이 2차상으로 mullite가 생성되면서 MgO의 고용 효과 외에 mullite가 입계에 분산되어 제2상 복합 효과도 함께 나타나기 때문이라고 생각된다. mullite와 같이 2차상을 생성할에도 불구하고 SZ10에서 열적 안정성이 저하된 것은 ZrTiO₄의 열팽창 계수($\sim 8 \times 10^{-6}/K$)²¹⁾가 크기 때문으로 보인다. Al₂TiO₅의 열적 성질을 제어하기 위한 방법으로는 1) MgO, SiO₂와 같은 첨가제의 고용체 생성에 의한 결정 구조 변형의 완화와 2) mullite와 같이 비교적 낮은 열팽창 계수를 가지는 2차상을 첨가함으로써 입계 압축응력 완화시키는 두 가지로 크게 구분된다.⁸⁾ 그러나, 두 번째 방법인 mullite와 같은 제2상을 기계적으로 혼합하여 복합체를 제조하면 열분해 억제와 강도의 증가라는 장점이 있는 반면, 열팽창 계수의 증가를 동반하기 때문에 Al₂TiO₅의 가장 뚜렷한 특징인 저열팽창성을 상실하게 된다.^{8,19)}

서론에서 2중 첨가제를 혼합할 경우 석출될 것으로 예상하였던 산화물과 실험 결과 나타난 산화물을 정리하여 Table 3에 나타내었다. MZ와 SZ series는 고용에 의해 석출될 것으로 예상한 산화물과 실제 결과가 거의 일치하였지만 MS series의 경우에는 SiO₂가 Al₂TiO₅에 고용되는 것보다 Mg에 의해 석출되어 나온 산화물인 Al₂O₃와 반응하여 mullite를 생성한 결과를 나타내어 예상과 차이를 보였다.

2중 첨가제 중 가장 우수한 분해 억제 특성을 보인 MgO/SiO₂ 조성에서 분해 억제 효과가 어느 물질에 더 의존하는지를 알아보기 위하여 mullite가 생성되기 시작한 10 mol%부터 20 mol%까지 첨가량을 증가시키면서 열분해 거동을 조사하였다. MgO/SiO₂ 2중 첨가제의 물비를 총량의 10, 15, 20 mol%가 되도록 각각 혼합하되 10 mol%의 경우에는 MgO:SiO₂의 비를 7.5:2.5, 5:5, 2.5:7.5로 변화시킨 소결체의 XRD 결과를 Fig. 8에 나타내었다. MS2.5를 제외하고는 첨가량이 10 mol% 이상이면 모두 mullite가 생성됨을 알 수 있다. SiO₂의 양이 적은 MS2.5에서는 Mg 이온의 고용에 의해 석출된

Al₂O₃만 나타났으며, MgO와 SiO₂의 첨가량이 각각 10 mol%인 MS20에서는 mullite 외에 다시 Al₂O₃가 생성됨을 알 수 있다.

MgO/SiO₂의 첨가량을 5, 10, 15 mol%로 변화시키며 격자 상수와 격자 부피 변화를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. MS의 첨가량이 많아지면 모든 축에서 격자 상수가 증가하며 격자 부피도 증가함을 보인다. 전보에서 보고한 MgO 및 SiO₂ 단독 첨가의 경우 MgO는 10 mol% 까지만 격자 상수가 증가하였고 SiO₂는 격자 상수 변화

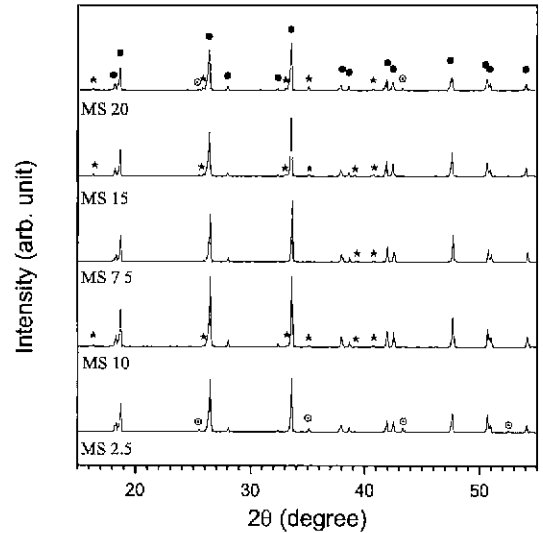


Fig. 8. XRD patterns of MgO/SiO₂ doped Al₂TiO₅ as a function of MgO/SiO₂ contents sintered at 1500°C for 2h, (●) Al₂TiO₅, (○) Al₂O₃, (★) mullite.

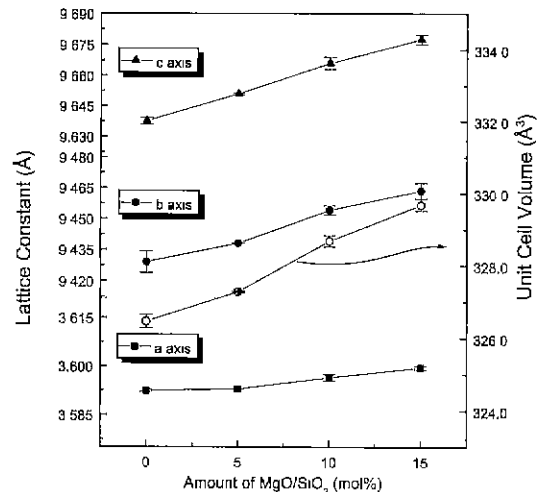


Fig. 9. Lattice constants and unit cell volume of MgO/SiO₂ doped Al₂TiO₅ as a function of MgO/SiO₂ contents.

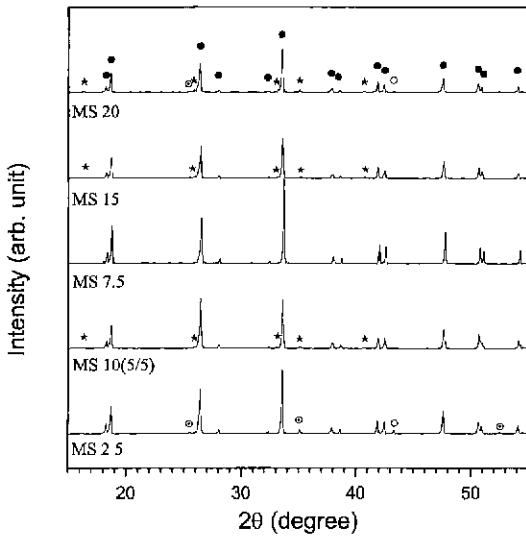


Fig. 10. XRD patterns of MgO/SiO₂ doped Al₂TiO₅ as a function of MgO/SiO₂ contents sintered at 1500°C for 2h and heat-treated at 1150°C for 24h; (●) Al₂TiO₅, (○) Al₂O₃, (★) mullite

폭이 적어 거의 일정한 경향을 나타내었으므로¹⁴⁾ MS 첨가의 경우 15 mol%까지 격자 상수가 계속 증가하는 것은 MgO만을 계산할 때 첨가량이 7.5 mol%이므로 Mg²⁺ 이온이 Al³⁺ 이온과 치환하면서 고용되는 범위 내에 있다는 것을 시사한다.

Fig. 10은 Fig. 8의 조성을 1150°C, 공기 중에서 24시간 열처리한 후 측정된 XRD 결과이다. 일부 조성에 보이는 Al₂O₃ 상은 소결체 XRD에도 존재하던 상이며 또 다른 분해상인 TiO₂가 전혀 나타나지 않았으므로 전 조성에서 분해가 억제되었음을 알 수 있다. 그러므로, Fig. 9의 격자 상수 변화에서 알 수 있듯이 Mg²⁺ 이온에 의한 Al³⁺ 이온의 치환 고용에 의한 분해 억제 효과와 함께, 치환에 의해 석출된 Al₂O₃와 SiO₂가 반응하여 생성된 mullite의 제2상 복합효과가 동시에 작용하는 것으로 판단되는 10 mol% 이상의 MS series에서는, MgO와 SiO₂의 몰비 변화에 분해 억제 효과가 크게 의존하지 않는 것으로 생각된다.

모든 조성에서 완전히 분해된 MZ를 제외한 SZ와 MS series의 분해율을 Table 4에 나타내었다. SZ series에서는 3.2절에서 설명한 것과 같이 SZ5의 열분해 억제 효과가 가장 좋았다. MS series에서는 첨가량이 증가함에 따라 분해 억제 효과가 증진되었으며 10 mol% 이상에서는 Al₂TiO₅의 열분해 반응이 가장 활발한 1150°C에서 24시간 유지하여도 전혀 분해되지 않으므로 열적으로 안정되었다고 할 수 있다.

Table 4. Decomposition Fraction as a Function of Composition (Sintered at 1500°C for 2h and Heat-treated at 1150°C for 24h)

Composition	Decomposition fraction(%)	Composition	Decomposition fraction(%)
SZ 2	61.7	MS 2	16.2
		MS 5	3.4
		MS 2.5	0
SZ 5	1.3	MS 10	0
		MS 7.5	0
SZ 10	12.5	MS 15	0
		MS 20	0

4. 결 론

Al₂TiO₅의 열분해를 억제하기 위하여, 단일 첨가제보다 효과적인 첨가제를 찾고자 이온크기 및 원자가를 고려하여 MgO/ZrO₂, SiO₂/ZrO₂, MgO/SiO₂의 2중 첨가제를 혼합한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al과 Ti 이온의 반경차이에 기인한 격자변형이 열적 안정성을 저하시키며 Al₂TiO₅의 열분해 억제를 위해서 이러한 격자변형을 완화시키는 것이 효과적이다.
2. 2중 첨가제에 의한 Al₂TiO₅의 열분해 억제에는 MgO/SiO₂계가 가장 효과적이었으며, 첨가량이 증가함에 따라 분해 억제 효과도 증진되는 것으로 나타났다. 특히, MgO/SiO₂를 10 mol% 이상 첨가한 조성에서는 1150°C에서 24시간 열처리하여도 전혀 분해되지 않았다. 이는 Mg²⁺ 이온의 Al³⁺ 이온 치환에 의한 고용 효과와 치환되어 석출된 Al₂O₃와 SiO₂가 반응하여 생성된 mullite의 분해 억제 효과가 복합적으로 작용하였기 때문으로 판단된다.
3. MgO/ZrO₂ 첨가제가 열분해 억제 효과를 보이지 못한 것은 Al 이온을 치환한 Mg 이온의 격자 변형 완화 효과가 Ti 이온보다 이온 반경이 더 큰 Zr 이온으로 치환되었으므로 격자 변형의 완화 효과가 상쇄되었기 때문으로 생각된다.
4. SiO₂/ZrO₂의 첨가량이 증가함에 따라 Al₂TiO₅의 열분해 억제 효과도 증가하는 경향을 보였다. 그러나, 10 mol% 첨가한 경우 열적 안정성이 저하된 것은 ZrO₂의 첨가량이 증가되면서 고용범위를 벗어나 SiO₂ 첨가에 의한 효과가 감소되었기 때문으로 생각된다.

REFERENCES

1. K. Komeya and M. Matsui, pp. 528-530 in Materials Science and Technology Vol 11 : Structure and Proper-

- ties of Ceramics, Ed by R.W.Cahn PHaasen and E.J.Kramer, VCH, New York, 1994.
2. 하본 양, 가부 상, 신희 순생, 강야 홍, 장곡 정삼, 서천 보행, 복부 자효, 세라믹부품의 엔진에의 응용(in Jpn.), pp. 1-53, 세라믹 부품의 엔진에의 응용편집위원회 편. 내전노학포. 동경, 1990.
 3. 오전 박, 평정민웅, 상원외수기, 구조재료세라믹스(in Jpn.), pp 194-197, 오무사, 동경. 1987
 4. B. Morosin and R.W. Lynch, "Structure Studies on Al₂TiO₅ at Room Temperature and at 600°C," *Acta Cryst.*, **B28**, 1040-1046 (1972)
 5. G. Bayer, "Thermal Expansion Characteristics and Stability of Pseudobrookite-type Compounds, Me₃O₅," *J. Less-Common Metals*, **24**, 129-138 (1971).
 6. H.A.J. Thomas and R. Stevens. "Aluminium Titanate - A Literature Review, Part 1: Microcracking Phenomena," *Br. Ceram. Trans.*, **88**, 144-151 (1989).
 7. R.D.Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32**(9), 751-767 (1976).
 8. H.A.J. Thomas and R. Stevens, "Aluminium Titanate - A Literature Review, Part 2: Engineering Properties and Thermal Stabilities," *Br. Ceram. Trans.*, **88**, 184-190 (1989).
 9. A. Duran, H. Wohlfromm and P. Pena, "Study of the Behaviour of Al₂TiO₅ Materials in Reducing Atmosphere by Spectroscopic Techniques," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **13**, 73-80 (1994).
 10. M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo and M. Shimada, "Synthesis and Thermal Stability of Aluminium Titanate Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(2), 69-71 (1987).
 11. G. Tilloca, "Thermal Stabilization of Aluminum Titanate and Properties of Aluminium Titanate Solid Solutions," *J. Mat. Sci.*, **26**, 2809-2814 (1991).
 12. K Hamano, Z. Nakagawa, K. Sawano and M Hasegawa, "Effects of Additves on Several Properties of Aluminium Titanate Ceramic," *J. Chem. Soc Jpn.*, **10** 1647-1655 (1981).
 13. T.S. Liu and D.S. Perera, "Long-term Thermal Stability and Mechanical Properties of Aluminium Titanate at 1000-1200°C." *J. Mat. Sci.*, **33**, 995-1001 (1998).
 14. 김성욱, 이형직, 이홍림, "Al₂TiO₅ 열분해에 미치는 MgO 및 SiO₂의 영향." *한국요업학회지*, **36**(4), 425-431 (1999).
 15. H. Wohlfromm, J.S. Moya and P. Pena, "Effect of ZrSiO₄ and MgO Additions on Reaction Sintering and Properties of Al₂TiO₅-based Materials," *J. Mat. Sci.*, **25**, 3753-3764 (1990).
 16. Y. Ohya, M. Hasegawa, Z. Nakagawa and K. Hamanol. "Effects of Some Additives on Microstructure and Mechanical Strength of Aluminum Titanate Ceramics," Report of the Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology. **12**, 81-91 (1987).
 17. A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (5th ed.), pp. 540-543, Oxford University Press. New York, 1984
 18. T. Yano, N. Nagai, M. Kiyohara, K. Saito and N. Otsuka. "Thermal and Mechanical Properties of Aluminium Titanate-Mullite Composite (Part 1): Effects of Composition," *Yogyo-Kyokai-Shu*. **94**(9), 970-976 (1986).
 19. L. Zhien, Z. Qingmin and Y. Jianjun, "The Effects of Additives on the Properties and Structure of Hot-pressed Aluminium Titanate Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **31**, 90-94 (1996).
 20. Y.X. Huang, A.M.R Senos and J.L. Baptista, "Preparation of an Aluminium Titanate -25 vol% Mullite Composite by Sintering of Gel-Coated Powders," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **17**, 1239-1246 (1997).
 21. H. Ikawa, A. Iwat, K Hiruta, H Shimojima. K. Urabe and S. Udagawa, "Phase Transformation and Thermal Expansion of Zirconium and Hafnium Titanates and Their Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(2), 120-127 (1988).